

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5388490号
(P5388490)

(45) 発行日 平成26年1月15日 (2014. 1. 15)

(24) 登録日 平成25年10月18日 (2013. 10. 18)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O M 141/12 (2006. 01)

C 1 O M 141/12

C 1 O M 139/00 (2006. 01)

C 1 O M 139/00

A

C 1 O M 137/02 (2006. 01)

C 1 O M 137/02

C 1 O N 30/00 (2006. 01)

C 1 O N 30:00

Z

C 1 O N 30/06 (2006. 01)

C 1 O N 30:06

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-169250 (P2008-169250)

(22) 出願日 平成20年6月27日 (2008. 6. 27)

(65) 公開番号 特開2009-13409 (P2009-13409A)

(43) 公開日 平成21年1月22日 (2009. 1. 22)

審査請求日 平成23年6月24日 (2011. 6. 24)

(31) 優先権主張番号 11/770, 941

(32) 優先日 平成19年6月29日 (2007. 6. 29)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500010875

インフィニウム インターナショナル
リミテッドイギリス オックスフォードシャー オー
エックス 1 3 6 ビービー アービングド
ン ミルトン ヒル ビーオーボックス
1

(74) 代理人 100082005

弁理士 熊倉 禎男

(74) 代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74) 代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74) 代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 摩擦安定性が改良されたホウ素含有潤滑油

(57) 【特許請求の範囲】

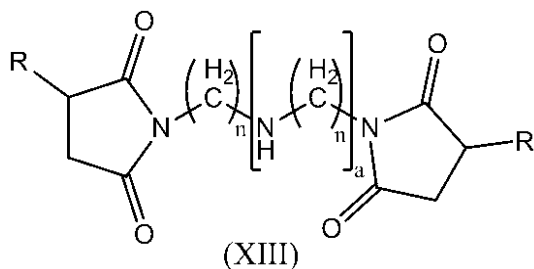
【請求項 1】

(a) 多量の潤滑油基油；及び

(b) 以下の (i) 及び (i i) を含む、摩擦安定性を改良するのに有効な量の添加剤組み合わせを含む組成物：

(i) 以下の構造 (X I I I) により表される化合物とボレート化剤 (ホウ酸、アルキルボロン又はホウ酸エステルである) の反応生成物を含む、少なくとも 1 つの摩擦改良剤：

【化 1】

(式中、R は C₆₋₃₀ アルキル又はアルケニル基であり；a は 1 ~ 5 の整数であり；n は 1 ~ 6 の整数である)；及び(i i) 少なくとも 1 つの油溶性 チオアルキルホスフィット化合物。

【請求項 2】

ボレート化剤がホウ酸である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

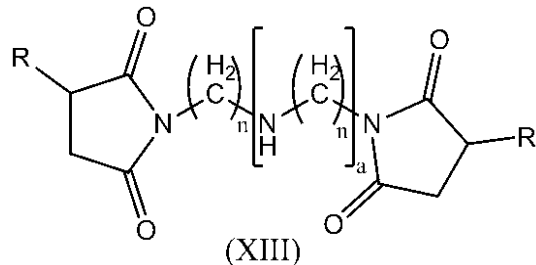
伝動液である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

以下の (i) 及び (ii) を含む摩擦改良剤：

(i) 以下の構造 (XIII) により表される化合物とボレート化剤 (ホウ酸、アルキルボロン又はホウ酸エステルである) の反応生成物を含む、少なくとも 1 つの摩擦改良剤：

【化 4】



10

(式中、R は C_{6-30} アルキル又はアルケニル基であり；a は 1 ~ 5 の整数であり；n は 1 ~ 6 の整数である)；及び

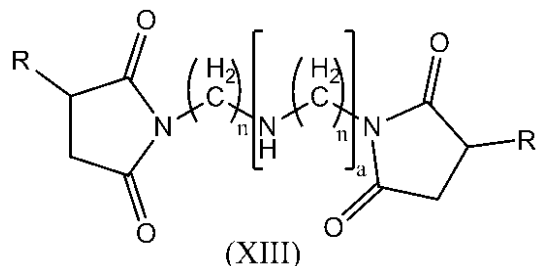
(ii) 少なくとも 1 つの油溶性 チオアルキルホスフィット 化合物。

【請求項 5】

潤滑油に摩擦安定性を付与する方法であって、以下の (i) 及び (ii) を含む摩擦改良剤を添加することを含む方法：

(i) 以下の構造 (XIII) により表される化合物とボレート化剤 (ホウ酸、アルキルボロン又はホウ酸エステルである) の反応生成物を含む、少なくとも 1 つの摩擦改良剤：

【化 7】



30

(式中、R は C_{6-30} アルキル又はアルケニル基であり；a は 1 ~ 5 の整数であり；n は 1 ~ 6 の整数である)；及び

(ii) 少なくとも 1 つの油溶性 チオアルキルホスフィット 化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潤滑油、具体的には、伝動液、例えば、オートマチック・トランスミッション液 (以下、“ATF”と称する)、無段変速機液 (“CVTF”) 及びダブルクラッチトランスミッション液 (“DCTF”) に優秀な摩擦安定性を提供するのにも有用な、及びより具体的には、高速クラッチエンゲージメント (high speed clutch engagement) の間に該液に優秀な摩擦特性を付与するのにも有用な添加剤組成物に関する。

40

更なる態様としては、添加剤組成物をそのような潤滑油において使用することを含む、該潤滑油に摩擦安定性を付与する方法、摩擦安定性を改良することを目的として潤滑油において添加剤組成物を使用すること及び後述する他の態様が挙げられる。

本発明を適用可能なトランスミッションは、高エネルギー散逸の状況下において使用される潤滑化湿式クラッチを含むトランスミッションである。これらのタイプのものが適用されるのは、比率又は速度変化を達成するために使用されるオートマチック・トランス

50

ミッションにおけるクラッチ；オートマティクな連続可変又はダブルクラッチトランスミッションにおける湿式始動クラッチ；又はトルクベクトリング又は車軸間ディファレンシャル用途において使用されるクラッチである。これらのクラッチは、クラッチの“エンゲージメント”又は“ロックアップ”における高エネルギー散逸及びクラッチの2つの部分の間の高差速(high differential speed)を有するとして特徴付けることができる。

従って、本発明の1つの付加的態様は、本発明の伝動液により潤滑化された単板又はマルチプレートクラッチデバイスを含む伝動装置に関するものであり、その中において、使用中、クラッチは、高エネルギー、即ち、約500rpm(1分間あたりの回転数)及び特に500rpmを越える上記スピードでエンゲージメントを受ける状況下で使用される。

10

【背景技術】

【0002】

自動車製造業者の共通の目的は、より耐久性が高く及びより確実にそれらの耐用年数を越えて駆動する乗り物を製造することである。耐久性及び信頼性が高められた1つの態様は、それらの耐用年数の間に必要とされる修理が最低限のものである乗り物を製造するものである。第2の態様は、この“耐用年限”にわたり一貫して駆動する乗り物に関するものである。オートマチック・トランスミッションのケースにおいては、トランスミッションが乗り物の耐用年限の間に機能しなくなってしまうばかりか、そのシフト特性が、この期間にわたり、高度に変化してはならない。オートマチック・トランスミッションのシフト特性は、高度に、ATFの摩擦係数に依存しているため、その液体は、経時的に非

20

常に安定した摩擦性能及び従ってマイルージ(mileage)を有する必要がある。この態様のATF性能は、摩擦安定性として知られる。現在、多くの乗り物製造業者が、“寿命まで満足のいく(fill-for-life)”オートマチック・トランスミッション液に注目しており；この傾向により、更に、ATFの摩擦安定性の必要性が高まり、なぜなら、その液体は、もはや、15,000~50,000マイルのサービスインターバルで交換されないであろうからである。

ATFの摩擦耐久性を測定する一般的な方法は、SAE#2摩擦試験機を使用するものである。この機械は、クラッチをブレーキとして使用し、それにより、特定量のエネルギーを吸収することにより、クラッチの高速エンゲージメントをシミュレートする。そのシステムのエネルギーは、実際の乗り物適用において1つのシフトをコンプリート(complete)する際にクラッチにより吸収されるエネルギーに等しいように選択される。その機械では、特定のエンゲージメントスピード、通常は、3600rpm及び計算された慣性(inertia)が使用されて、所定量のエネルギーが試験クラッチ及び液体に提供される。クラッチは、評価される液体により潤滑化され及びシステムの各減速(即ち、制動)は、1サイクルと称される。摩擦安定性を評価するために、多くのサイクルが連続して運転される。相手先商標製品の製造会社(OEM)により摩擦安定性の重要性が高まることにより、満足のいく摩擦耐久性を証明するのに必要とされる全サイクル数が、1980年代の数百から、いくつかの現在の規格における10,000以上に上昇している。例えば、サービス仕様のFord MERCON(登録商標)Vオートマチック・トランスミッション液を参照されたい。

30

40

【0003】

改良された摩擦耐久性を評価する方法が2つある。第1の方法は、より長期間にわたり(即ち、より多くのサイクル数にわたり)、いくつかの摩擦特性が維持されるものである。第2の方法は、同一のサイクル数にわたり各摩擦パラメーターにおける変化を少なくすることを可能にするものである。両方法により、乗り物のシフト特性が、より長いマイル数にわたり一貫したものであることが示される。

伝動液、例えば、ATF、CVTF又はDCTFにおける摩擦制御は、主に、その液体中の摩擦改良剤の機能によるものである。しかしながら、そのような液体がトランスミッションにおいて使用される熱的及び酸化的ストレスにより、添加剤の分解がもたらされ及びそれにより、液体特性が変化する。摩擦改良剤の酸化的又は熱的破壊は、最初に、液体

50

において、静止摩擦を上昇させるとして観察されることが多い。静止摩擦の上昇により、急激なシフトが生じ、それを、乗り物の乗員は、シフトが完了したときのジャーク(jerk)又はラーチ(lurch)として感じ得る。静止摩擦の上昇は、伝動液の不具合の共通モードである。いくつかの環境においては、しかしながら、摩擦改良剤の酸化により、それらが、より活性な種となり得る。これらの状況においては、静止摩擦は、実際に、使用中(during service)に低減し得る。通常は乗り物の乗員についての問題ではないが、静止摩擦の低減は、トランスミッションにおけるクラッチの収容力を低減し得る。収容力の低減は、それらがオーバーヒートし及び最終的に機能しなくなるような高荷重、例えば、けん引又は急速な加速の下で、クラッチをスリップさせる原因となり得る。従って、最良の伝動液は、使用しても良好に維持される高度に安定性の静止摩擦レベルを有するものである。

10

【0004】

従来から、伝動液の摩擦安定性を改良するための方法が2つある。第1の方法は、液体中の摩擦改良剤の量を上昇させるものである。この方法では、オイル中の摩擦改良剤の貯蔵量を高めることにより摩擦安定性の改良効果が所望のものとなるが、摩擦改良剤の量を増加すると、液体の摩擦係数を望ましくないレベル、特に、静止摩擦係数まで低減する望ましくない第2の作用が生じる。第2の方法は、酸化抑制剤添加剤の同時使用により、液体の酸化抵抗性を改善し、特に、その後、摩擦面で摩擦改良剤と競争する、酸化の極性生成物の発生を低減するものである。液体の酸化を低減することには、従って、摩擦の長期制御を改良する可能性がある。

米国特許第5,750,476号及び第5,840,662号明細書には、酸化防止剤、油溶性リン化合物及び特定の効果の弱い摩擦改良剤の組み合わせにより、顕著な摩擦耐久性をATFに与えることができるとの報告がある。これらの効果の弱い摩擦改良剤は、一旦、液体中において摩擦改良剤の濃度が飽和に達すると、その濃度を上昇させたとしても、測定された摩擦レベルにおける更なる低減は生じないとの事実により特徴付けられる。液体は、従って、非常に高濃度のこれらの効果の弱い摩擦改良剤で処理されて、オイル中の添加剤の貯蔵量が高くなり及び依然として、満足のいくレベルの摩擦が示され得る。効果の弱い摩擦改良剤分子は、剪断又は酸化により消費されるが、摩擦面においてそれらを行うために利用できる十分な濃度が常にあるとされる。油溶性リン含有化合物は、また、システムを摩耗から保護するように存在しなければならない。

20

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、そのような解決手段は、本質的に、多量の添加剤の使用を必要とする。化学的供給源の使用をより効果的にし及びより費用効率の高い解決手段が必要とされる。

同様に、酸化抑制剤の付加的な要求により、配合がより複雑なものとなり、開発及び使用コストがより高くなることが見込まれる。

【課題を解決するための手段】

【0006】

あるクラスの摩擦改良剤、即ち、ポリアルキレンポリアミンベースの摩擦改良剤で、そのポリアミン基に存在する少なくとも1つの第2級アミノ基をボレート化剤(borating agent)と反応させることにより、その摩擦制御能力を損失させることなく、より高い熱的及び酸化的安定性を得ることができることを見い出した。2個以上の第2級アミノ基がポリアミン基に存在する場合、良好な安定性が、摩擦改良剤に存在する第2級アミノ基の全てをボレート化することにより達成することができる。

40

そのような摩擦改良剤は、従来の解決手段を越えて改良された特性を示し及びオイル中、特に、伝動液中の摩擦耐久性の問題に対して、より費用効率の高い解決手段を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

第1の態様においては、本発明は、油溶性リン含有化合物及び少なくとも1つのヒドロ

50

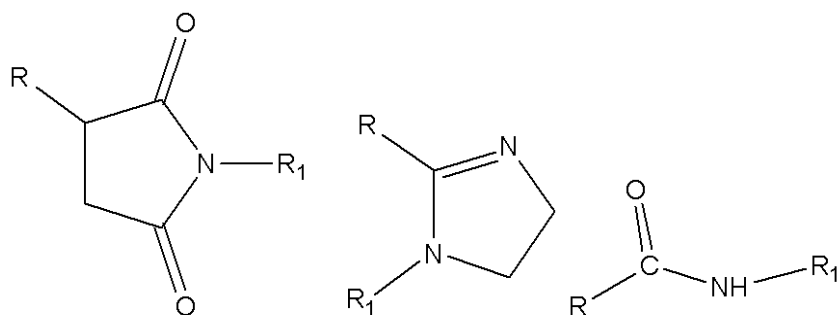
カルビル置換基を含むポリアルキレンポリアミンベースの摩擦改良剤を含む潤滑油（及び具体的には、伝動液）組成物であって、該ヒドロカルビル置換基が6～30個の炭素原子を含み及び摩擦改良剤のポリアミン鎖における少なくとも1つの第2級アミノ基がボレート化剤と反応して、対応ホウ酸エステル又はホウ酸塩を形成している組成物に関する。

より具体的には、本発明は、（a）多量の潤滑油；及び（b）以下の（i）及び（ii）を含む、摩擦安定性を改良するのに有効な量の添加剤組み合わせを含む潤滑油（及び具体的には、伝動液）組成物に関する：

（i）以下の構造（I）、（II）及び（III）により表される化合物の群より選ばれる1以上の化合物とボレート化剤（ホウ酸、アルキルボロン(alkyl boron)又はホウ酸エステルである）の反応生成物を含む摩擦改良剤：

【0008】

【化1】



(I)

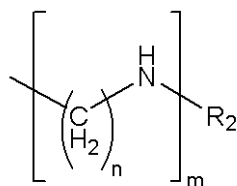
(II)

(III)

（式中、RはC₆₋₃₀アルキル又はアルケニル基であり；R₁は以下の構造（IV）により表されるポリアルキレンポリアミン基である：

【0009】

【化2】



(IV)

（式中、n及びmは、各々独立して、1～6の整数であり；及びR₂は、アルキル又はアリール基又はそれらのヘテロ原子含有誘導体であり又は以下の構造（V）、（VI）及び（VII）：

【0010】

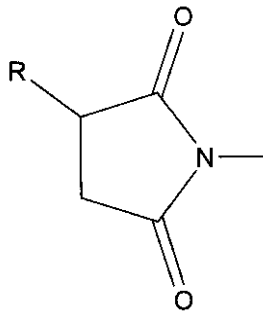
10

20

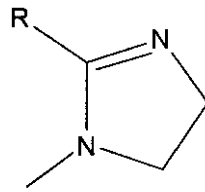
30

40

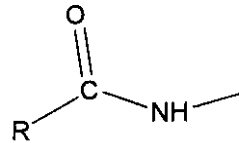
【化 3】



(V)



(VI)



(VII)

10

より選択される)) ; 及び
(i i) 油溶性リン含有化合物。

【 0 0 1 1 】

この後の実施態様においては、構造 (I) 、 (I I) 及び (I I I) の構造 (I V) に
おける各々の第 2 級窒素は、それぞれ、ボレート化剤と反応して、対応ホウ酸塩又はホウ
酸エステルを生じる。

20

反応生成物は、ホウ酸 (H_3BO_3) の単純な付加物であることを前提とするが、いくつ
かのホウ酸が、重合体又は環状 (メタボレート (metaborate)) 構造で存在していてもよい
こと及びこれらのより複雑な形態のホウ酸が、また、本件明細書において使用される用語
“ホウ酸” の範囲内にあることに留意すべきである。

本発明の他の態様としては、以下のものが挙げられる：先に定義したポリアルキレンポ
リアミンベースの摩擦改良剤 (b) (i) 自体；油溶性リン含有化合物との組み合わせで
、先に定義した摩擦改良剤を含む添加剤組成物；摩擦安定性を潤滑油に付与する方法であ
って、それらの中において、摩擦安定性を改良する有効量の、先に定義した添加剤組み
合わせを使用することを含む方法；及び潤滑油において、先に定義した添加剤組成物を、
それらの摩擦安定性を改良するのに効果的な量で使用する。

30

本発明の更なる態様及び実施態様は、以下の詳細な説明から明らかとなるであろう。

【 0 0 1 2 】

発明の詳細な説明

本発明は、摩擦係数を不都合なほどに低減させることなく、潤滑油の摩擦安定性を改良
する方法に関する。それは、リンの油溶性源及び定義されたポリアルキレンポリアミンか
ら誘導される摩擦改良剤の、潤滑油における組み合わせ使用を含む。この添加剤組み合
わせにより、顕著な摩擦安定性が、潤滑油、特に、トランスミッション液に付与される。

本発明の利点としては、摩擦改良剤が有効に使用される幅広い種々の潤滑油 (例えば、
クランクケースエンジンオイルなど) に適用可能であることが意図されるが、特に好まし
い組成物は、伝動液、特に、オートマチック・トランスミッション液 (“ A T F ”)
、無段変速機液 (“ C V T F ”) 及びダブルクラッチトランスミッション液 (“ D C T F ”)
である。本発明の範囲に含まれる伝動液の他の、好ましさより少ないタイプの例は
、ギア・オイル、油圧油、トラクター液及びユニバーサルトラクター液などである。これ
らの伝動液は、種々の付加的性能を付与する添加剤と及び種々の基油において配合するこ
とができる。

40

【 0 0 1 3 】

本発明のポリアルキレンポリアミンベースの摩擦改良剤

本発明の好ましい摩擦改良剤は、少なくとも 1 つのヒドロカルビル置換基を含むスクシ
ンイミド (ここで、該ヒドロカルビル置換基は、 6 ~ 3 0 個の炭素原子を含み及び好まし

50

最も好ましいタイプの摩擦改良剤は、最初に、アルキル又はアルケニル無水コハク酸（それらにおけるアルキル又はアルケニル置換基は、異性化鎖である）を、1以上のポリアルキレンポリアミン、好ましくは、1以上のポリエチレンポリアミンと反応させることにより製造される。そのような好ましい材料においては、異性化鎖は、スクシンイミド環の α 炭素原子に結合し、ポリエチレンポリアミンと反応したアルケニル置換構造についての以下の構造において例示されるような、第三炭素原子を介して環 α 炭素原子に結合した2分枝置換基を生じる：

【化 4】



20

異性化アルケニル無水コハク酸の製造は、よく知られており及び例えば、米国特許第3,382,172号明細書において記載されている。通常、これらの材料は、 α オレフィンの加熱を酸性触媒を用いて行って、二重結合を内部位置に移行させることにより製造される。このオレフィン（2-エン、3-エンなど）混合物は、次いで、無水マレイン酸と熱反応させる。典型的には、 C_6 （1-ヘキセン）～ C_{30} （1-トリアコンテン）のオレフィンが使用される。構造（I）の適切な異性化アルケニル無水コハク酸としては、イソデシル無水コハク酸（上記式において、 $x + y = 5$ ）、イソドデシル無水コハク酸（ $x + y = 7$ ）、イソテトラデシル無水コハク酸（ $x + y = 9$ ）、イソヘキサデシル無水コハク酸（ $x + y = 11$ ）、イソオクタデシル無水コハク酸（ $x + y = 13$ ）及びイソエイコシル無水コハク酸（ $x + y = 15$ ）が挙げられる。好ましい材料は、イソヘキサデシル無水コハク酸及びイソオクタデシル無水コハク酸であり、それらにより、特に良好な性能が得られる。

30

40

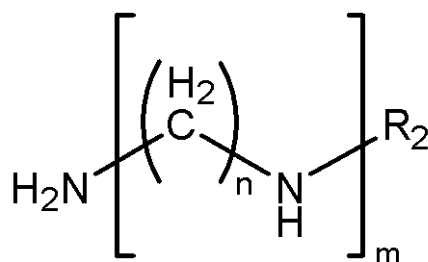
50

、ポレート化により形成される。

構造 (I)、(I I) 及び (I I I) の摩擦改良剤を製造するのに有用である適切なアミンは、以下の構造 (X I) により表される：

【 0 0 1 7 】

【 化 5 】



(XI)

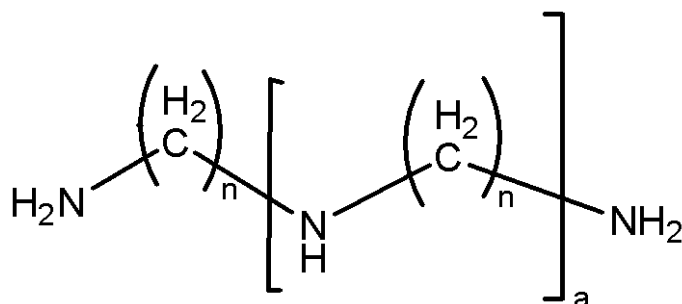
(式中、n 及び m は、各々独立して、1 ~ 6 の整数であり及び R₂ は、先に定義したものである)。

【 0 0 1 8 】

構造 (X I) のアミンは、第 1 級ポリアミンの反応により製造することができる。特に有用なクラスのそのようなアミンは、以下の一般式 (X I I) のポリアルキレンポリアミンである：

【 0 0 1 9 】

【 化 6 】



(XII)

(式中、a は、1 ~ 5、好ましくは、2 ~ 4 の整数であり；及び各々の n は、独立して、1 ~ 6、好ましくは、1 ~ 4 の整数である)。

【 0 0 2 0 】

適切なポリアミン化合物の非制限的例としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン及びペンタエチレンヘキサミンが挙げられる。分子あたり 5 ~ 7 個の窒素原子を有するポリアミンの低コスト混合物は、ダウ・ケミカル・カンパニーより、ポリアミン H、ポリアミン 4 0 0 及びポリアミン E - 3 0 0 として入手可能である。

そのようなポリアミンは、アルケニル基又はそれらの十分に飽和されたアルキル類縁体で置換された上記無水コハク酸と反応させて、構造 (I) を形成することができ；又は上記アルケニル又はアルキルカルボン酸と反応させて、構造 (I I) 又は (I I I) を形成することができる。

本発明の好ましい摩擦改良剤は、通常、上記異性化アルケニル無水コハク酸 (又はその飽和アルキル類縁体) の加熱を、上記ポリアミンを用いて行うこと及び形成される水を除去することにより製造される。しかしながら、他の製造方法も知られており及びそれらも

10

20

30

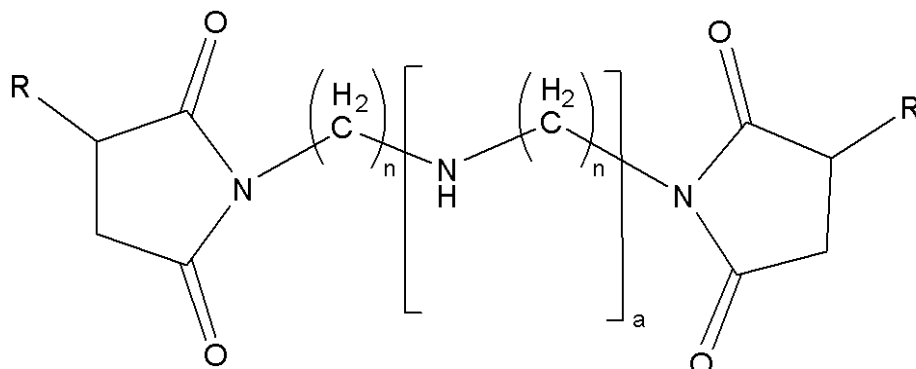
40

50

使用可能である。第 1 級アミン基対無水コハク酸基の比は、通常、1 : 1 である。ジアミン又はポリアミン（分子は、第 1 級アミンを有する双方の末端で終了している）のケースにおいては、分子の双方の末端アミン基を、置換無水コハク酸と反応させて、以下の構造（XIII）の材料を生じさせるのが望ましい：

【0021】

【化 7】



(XIII)

（式中、R、a 及び n は、先に定義したものである）。

【0022】

本発明のボレート化剤は、摩擦改良剤に存在する第 2 級アミンとホウ酸エステル又は塩を形成することが可能な材料である。この点で有用な化合物としては、ホウ酸（重合体及び環状形態のホウ酸を含む）、アルキルボロン化合物及びホウ酸エステルが挙げられる。

使用するのに好ましいボレート化剤はホウ酸である。

ボレート化剤の量は変動し得るが、本発明の効果をj得るのに十分なものであるべきである。各々の第 2 級窒素に対して 1 当量のホウ素の最少レベルが、本発明の利益をj得るのに十分なものであることを見出したが、より高いホウ素量が、また、効果的であり及び有益である。従って、過ボレート化、即ち、第 2 級窒素あたり 1 当量より多くのホウ素が、また、以下の例 D に開示されるように本発明の範囲内にある。

本発明の好ましい摩擦低減剤は、最初に、アルケニル無水コハク酸を、ポリアミン（XI）と反応させ、その後、ホウ酸と反応させることにより製造されるものである。本発明の最も好ましい生成物は、異性化アルケニル無水コハク酸をポリアミン（XII）と反応させ、それを、次いで、ホウ酸と反応させることにより製造されるものである。

有効量の摩擦改良剤を、本発明の種々の態様において使用することができるが、摩擦改良剤の処理割合は、通常、潤滑組成物において、約 0.1 ~ 約 10 質量%、好ましくは、0.5 ~ 7 質量% 及び最も好ましくは、1.0 ~ 5.0 質量% である。

本発明の典型的な摩擦改良剤材料の製造例を以下に記載する。これらの例は、説明目的のものであり、本発明が、それらの例に記載される具体的な詳細に制限される訳ではない。

【実施例】

【0023】

製造例

例 A（異性化スクシンイミドの製造）

機械的攪拌機、窒素スリーブ、ディーン・スターク・トラップ及び冷却器を備えた 1 リットルの丸底フラスコに、352 グラム（1.00 モル）のイソオクタデセニル無水コハク酸（デクシー・ケミカル社製の ODSA）を入れた。低速窒素スリーブを開始し、攪拌を開始し及び材料を 130 に加熱した。その直後、95 グラム（0.50 モル）の市販のテトラエチレンペンタミンを、ゆっくりと、付加的漏斗を介して、熱い攪拌されたイソオクタデセニル無水コハク酸に添加した。混合物の温度を 150 に上げ、2 時間維持

10

20

30

40

50

した。この加熱時間の間に 10 ml (理論的収量の ~ 50%) の水が、ディーン・スターク・トラップに集められた。フラスコを冷却して、生成物を得た。収量：435 グラム。パーセント窒素(percent nitrogen)：8.1。

【0024】

例 B (異性化スクシンイミドの製造)

700 グラム (2.0 モル) のイソオクタデセニル無水コハク酸及び 103 グラム (1.0 モル) のジエチレントリアミンを使用した以外は、例 A と同一の手順で行った。回収された水は、32 ml であった。収量：765 グラム。パーセント窒素：5.5。

【0025】

例 C (本発明のボレート化異性化スクシンイミドの製造)

機械的攪拌機、窒素スリーブ、ディーン・スターク・トラップ及び冷却器を備えた 1 リットルの丸底フラスコに、765 グラム (1.0 モル) の例 B の生成物を入れた。低速窒素スリーブを開始し、攪拌を開始し及び材料を 100 に加熱した。約 5 ml の水を添加し、次いで、62 グラム (1.0 モル) のホウ酸を添加した。添加が終了したら、温度を 160 に上げ及び 4 時間維持した。収量：825 グラム。パーセントホウ素(percent boron)：1.1。

【0026】

例 D (本発明のボレート化異性化スクシンイミドの製造)

機械的攪拌機、窒素スリーブ、ディーン・スターク・トラップ及び冷却器を備えた 1 リットルの丸底フラスコに、765 グラム (1.0 モル) の例 B の生成物を入れた。低速窒素スリーブを開始し、攪拌を開始し及び材料を 100 に加熱した。約 5 ml の水を添加し、次いで、185 グラム (3.0 モル) のホウ酸を添加した。添加が終了したら、温度を 160 に上げ及び 4 時間維持した。収量：945 グラム。パーセントホウ素：3.2。

【0027】

例 E (本発明のボレート化異性化スクシンイミドの製造)

機械的攪拌機、窒素スリーブ、ディーン・スターク・トラップ及び冷却器を備えた 1 リットルの丸底フラスコに、435 グラム (0.5 モル) の例 A の生成物を入れた。低速窒素スリーブを開始し、攪拌を開始し及び材料を 100 に加熱した。約 5 ml の水を添加し、次いで、185 グラム (3.0 モル) のホウ酸を添加した。添加が終了したら、温度を 160 に上げ及び 4 時間維持した。収量：615 グラム。パーセントホウ素：2.9。

【0028】

例 F (イソステアリン酸 - TEPA のボレート化生成物の製造)

機械的攪拌機、窒素スリーブ、ディーン・スターク・トラップ及び冷却器を備えた 1 リットルの丸底フラスコに、402 グラム (1.37 モル) のイソステアリン酸を入れた。低速窒素スリーブを開始し、攪拌を開始し及び材料を 100 に加熱した。130 グラム (0.69 モル) のテトラエチレンペンタミン (TEPA) を、滴下漏斗を介して 1 時間かけて滴下した。添加が終了したら、混合物を 160 に加熱し及び 6 時間維持し、その間に、24 グラムの水が回収された (理論の 98%)。材料を 100 に冷却し及び 128 グラム (2.1 モル) のホウ酸を添加した。添加が終了したら、温度を 160 に上げ及び 4 時間維持した。収量：620 グラム。パーセントホウ素：2.1。

【0029】

油溶性リン含有化合物

その最も広い態様においては、本発明において有用な油溶性リン含有化合物は、幅広く変動してもよく及び化学的タイプによっては制限されない。唯一の制限は、材料が、リン含有化合物の潤滑油系内におけるその作用部位への分散及び移送が可能になるように油溶性であることである。適切なリン化合物の例は以下の通りである：ホスフィット及びチオホスフィット (モノアルキル、ジアルキル、トリアルキル及びそれらの部分的に水素化された類縁体)；ホスフェート及びチオホスフェート；無機リン、例えば、亜リン酸、リン

10

20

30

40

50

酸又はそれらのチオ類縁体で処理されたアミン；ジチオニリン酸亜鉛；リン酸アミン。特に適切なリン化合物の例としては、以下のものが挙げられる：モノ - n - ブチル - 水素 - 酸 - ホスフィット；ジ - n - ブチル - 水素ホスフィット；トリフェニルホスフィット；トリフェニルチオホスフィット；トリ - n - ブチルホスフェート；ジメチルオクタデセニルホスホネート、900 MWのポリイソブテニル無水コハク酸（PIBSA）ポリアミン分散剤（ H_3PO_3 及び H_3BO_3 で後処理されたもの（例えば、米国特許第4,857,214号明細書参照））；亜鉛（ジ - 2 - エチルヘキシルジチオホスフェート）。

好ましい油溶性リン化合物は、リン酸及び亜リン酸のエステルである。これらの材料としては、ジアルキル、トリアルキル及びトリアリールホスフィット及びホスフェートが挙げられる。好ましい油溶性リン化合物は、例えば、米国特許第5,314,633号明細書（参考文献として本件明細書に組み込まれるものとする）において製造されているような混合チオアルキルホスフィットエステルである。最も好ましいリン化合物は、例えば、以下の例Gで説明するようなチオアルキルホスフィットである。

本発明のリン化合物は、任意の有効量においてオイル中で使用することができる。しかしながら、そのような化合物の典型的な有効濃度は、約5～約5000ppmのリンをオイルにデリバリールすることが可能なものである。好ましい濃度範囲は、完成オイル中約10～約1000ppmのリンであり及び最も好ましい濃度範囲は、約50～約500ppmである。

【0030】

例

例G

アルキルホスフィット混合物の製造を、還流冷却器、攪拌機及び窒素気泡発生器を備えた丸底四つ口フラスコに、194グラム（1.0モル）のジブチル水素ホスフィットを入れることにより行った。フラスコを窒素でフラッシュし、シールし及び攪拌を開始した。ジブチル水素ホスフィットを真空下（-90kPa）で150℃に加熱し及び190グラム（1モル）のヒドロキシルエチル - n - オクチルスルフィドを、滴下漏斗を介して約1時間かけて添加した。添加の間、約35mlのブタノールが冷却トラップ中に回収された。ヒドロキシルエチル - n - オクチルスルフィドの添加が終了した後、約1時間加熱を続けたが、更なるブタノールは発生しなかった。反応混合物を冷却し及びリン及び硫黄について分析した。最終製品において、TANは115であり、リン含量は8.4%であり及び硫黄含量は9.1%であった。

当該技術分野において知られる他の添加剤を、本発明の潤滑油に添加してもよく又は本発明の添加剤組成物に含ませてもよい。これらの添加剤としては、分散剤、摩耗防止剤、腐食抑制剤、清浄剤及び極圧添加剤などが挙げられる。それらは、典型的には、例えば、C. V. Smallheer及びR. Kennedy Smithによる“潤滑剤添加剤”，1967, pp. 1-11及び米国特許第4,105,571号明細書において開示されている。

【0031】

A T Fにおけるこれらの添加剤の典型的量を以下に概要する。

添加剤	（広範な）質量%	（好適な）質量%
V I改良剤	1～12	1～4
腐食抑制剤	0.01～3	0.02～1
分散剤	0.10～10	2～5
消泡剤	0.001～5	0.001～0.5
清浄剤	0.01～6	0.01～3
摩耗防止剤	0.001～5	0.2～3
流動点降下剤	0.01～2	0.01～1.5
シール膨潤剤	0.1～8	0.5～5
潤滑油	残部	残部

【0032】

適切な分散剤としては、以下のものが挙げられる：長鎖（即ち、炭素数が40より高い）置換ヒドロカルビルスクシンイミド及びヒドロカルビルスクシンアミド、長鎖（即ち、炭素数が40より高い）ヒドロカルビル置換コハク酸の混合エステル／アミド、そのようなヒドロカルビル置換コハク酸のヒドロキシエステル、及び長鎖（即ち、炭素数が40より高い）ヒドロカルビル置換フェノール、ホルムアルデヒド及びポリアミンのマンニヒ縮合生成物。そのような分散剤の混合物もまた使用可能である。

好ましい分散剤は、長鎖アルケニルスクシンイミドである。これらのものとしては、例えば、幅広く特許文献に開示される、種々のアミン又はアミン誘導体で形成される非環式ヒドロカルビル置換スクシンイミドが挙げられる。無機リン酸（又はそれらの無水物）及びホウ素化剤で処理されたアルケニルスクシンイミドの使用は、また、本発明の組成物における使用に適するものであり、なぜなら、それらは、フルオロエラストマー及び珪素含有エラストマーのような物質から製造されたエラストマーシールに対する適合性が非常に高いからである。ポリイソブテニル無水コハク酸及びアルキレンポリアミン、例えば、トリエチレンテトラミン又はテトラエチレンペンタミンから形成されるポリイソブテニルスクシンイミド（ここで、ポリイソブテニル置換基は、数平均分子量が500～5000（好ましくは、800～2500）であるポリイソブテンより誘導される）が特に適切である。分散剤は、当該技術分野における当業者に知られる多くの試薬で後処理されてもよい（例えば、米国特許第3,254,025号、第3,502,677号及び第4,857,214号明細書を参照されたい）。

【0033】

本発明の添加剤組み合わせを、他の所望の潤滑油添加剤と組み合わせて、濃縮物を形成することができる。典型的には、濃縮物の活性成分（a.i.）レベルの範囲は、濃縮物の20～90質量%、好ましくは、25～80質量%、最も好ましくは、35～75質量%である。濃縮物の残部は、典型的には、潤滑油又は溶剤からなる希釈剤である。

本発明において有用な潤滑油は、天然潤滑油、合成潤滑油及びそれらの混合物から誘導される。一般に、天然及び合成潤滑油の双方は、各々、動粘性率が100で約1～約100 mm²/s（cSt）であるが、主用途では、各オイルの粘度が100で約2～約8 mm²/s（cSt）である必要がある。

天然潤滑油としては、動物油、植物油（例えば、ヒマシ油及びラード油）、石油、鉱油、及び石炭又は頁岩から誘導されるオイルが挙げられる。好ましい天然潤滑油は、鉱油である。

適切な鉱油としては、一般的な鉱油ベースストックの全てが挙げられる。この例としては、化学構造がナフテン系又はパラフィン系であるオイルが挙げられる。オイルは、酸、アルカリ及びクレー又は他の薬剤、例えば、塩化アルミニウムを用いる従来の方法論により精製され、又はそれらは、例えば、溶剤、例えば、フェノール、二酸化硫黄、フルフラール及びジクロルジエチルエーテル(dichlorodiethyl ether)などで溶剤抽出することにより製造される抽出油であってもよい。それらは、水素処理され又はハイドロファイン(hydrofine)され、冷却又は接触脱ろう方法により脱ろうされ、又は水素化分解されてもよい。鉱油は、天然粗源(crude source)から製造することができ又は異性化ワックス材料又は残留物（他の精製方法によるもの）からなってもよい。

【0034】

典型的には、鉱油は、動粘性率が、100で、2.0～8.0 mm²/s（cSt）であろう。好ましい鉱油は、動粘性率が、100で、2～6 mm²/s（cSt）であり及び最も好ましい鉱油は、動粘性率が、100で、3～5 mm²/s（cSt）である。

合成潤滑油としては、以下のものが挙げられる：炭化水素油及びハロゲン置換炭化水素油、例えば、オリゴマー化、重合体化及び共重合体化（interpolymerized）オレフィン〔例えば、ポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン、イソブチレンコポリマー、塩素化ポリアクテン、ポリ（1-ヘキセン）、ポリ（1-オクテン）、ポリ（1-デセン）及びそれらの混合物など〕；アルキルベンゼン〔例えば、ドデシルベンゼン、テトラデシルベ

ンゼン、ジノニルベンゼン及びジ(2-エチルヘキシル)ベンゼンなど]; ポリフェニル[例えば、ピフェニル、テルフェニル及びアルキル化ポリフェニルなど]; 及びアルキル化ジフェニルエーテル、アルキル化ジフェニルスルフィド、及びそれらの誘導体、類縁体及び同族体など。このクラスの合成油のうち好ましいオイルは、 α オレフィンのオリゴマー、特に、1-デセンのオリゴマーである。

合成潤滑油としては、また、酸化アルキレンポリマー、共重合体(interpolymer)、コポリマー及びそれらの誘導体が挙げられ、ここで、末端ヒドロキシル基は、エステル化及びエーテル化などにより改質されている。このクラスの合成油の例としては、以下のものが挙げられる: 酸化エチレン又は酸化プロピレンの重合により製造されるポリオキシアルキレンポリマー; これらのポリオキシアルキレンポリマーのアルキル及びアリールエーテル(例えば、平均分子量が1000であるメチル-ポリイソプロピレングリコールエーテル及び分子量が1000~1500である、ポリプロピレングリコールのジフェニルエーテル); 及びそれらのモノ及びポリカルボン酸エステル(例えば、酢酸エステル、混合C₃₋₈脂肪酸エステル、及びテトラエチレングリコールのC₁₂オキソ酸ジエステル)。

【0035】

他の適切なクラスの合成潤滑油は、ジカルボン酸(例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸(sebasic acid)、フマル酸、アジピン酸、リノール酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸及びアルケニルマロン酸など)と種々のアルコール(例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル及びプロピレングリコールなど)のエステルを含む。これらのエステルの具体例としては、以下のものが挙げられる: ジブチルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ-n-ヘキシルフマレート、ジオクチルセバケート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソデシルアゼレート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、ジエイコシルセバケート、リノール酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、及び1モルのセバシン酸を2モルのテトラエチレングリコール及び2モルの2-エチルヘキサン酸と反応させることにより形成される複合エステルなど。このクラスの合成油のうち好ましいタイプのオイルは、C₄₋₁₂アルコールのアジペートである。

合成潤滑油として有用なエステルとしては、また、C₅₋₁₂モノカルボン酸及びポリオールから製造されるもの及びポリオールエーテル、例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパンペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びトリペンタエリスリトールなどが挙げられる。

【0036】

シリコンベースのオイル(例えば、ポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシ又はポリアリールオキシシロキサンオイル及びシリケートオイル)は、他の有用なクラスの合成潤滑油を構成する。これらのオイルとしては、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ(2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ(4-メチル-2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ(p-tert-ブチルフェニル)シリケート、ヘキサ(4-メチル-2-ペンタキシ)ジシロキサン、ポリ(メチル)シロキサン及びポリ(メチルフェニル)シロキサンなどが挙げられる。他の合成潤滑油としては、リン含有酸の液体エステル(例えば、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル及びデシルホスホン酸のジエチルエステル)、高分子テトラヒドロフラン及びポリ α オレフィンなどが挙げられる。

潤滑油は、精製された、再精製されたオイル又はそれらの混合物から誘導することができる。未精製オイルは、天然源又は合成源(例えば、石炭、頁岩又はタールサンドピッチューメン)から直接的に、更なる精製又は処理なしに得られる。未精製オイルの例としては、レトルト操作により直接的に得られるシェール油、蒸留により直接的に得られる石油又はエステル化法により直接的に得られるエステルオイルが挙げられ、それらの各々は、次いで、更なる処理なしに使用される。精製オイルは、未精製オイルと同様であるが、但し

、精製オイルは、１以上の精製工程において処理されて、１以上の特性が改良されている。適切な精製技術としては、蒸留、水素処理、脱ろう、溶剤抽出、酸又は塩基抽出、ろ過及びパーコレーションが挙げられ、それらの全てが、当該技術分野における当業者に知られている。再精製オイルは、精製オイルを得るために使用される方法に似た方法において使用済みオイルを処理することにより得られる。これらの再精製オイルは、また、再生オイル又は再処理オイルとして知られ及び使用済み添加剤及びオイル分解生成物の除去のための技術により付加的に処理されることが多い。

【 0 0 3 7 】

他のクラスの適切な潤滑油は、天然ガス供給原料のオリゴマー化又はワックスの異性化により製造されるベースストックである。これらのベースストックは、多くの呼び名で参照され得るが、通常、それらは、ガスの液体化（GTL）又はフィッシャー・トロプシュベースストックとして知られる。

10

潤滑油が天然及び合成潤滑油（即ち部分的に合成である）の混合物である場合、部分合成オイル成分の選択は、幅広く変動し得るが、特に有用な組み合わせは、鉱油及びポリ α オレフィン（PAO）、特には、１-デセンのオリゴマーからなる。

以下の実施例は、特許請求の範囲に記載の発明を具体的に説明するために記載するものである。しかしながら、本発明は、実施例に記載の具体的詳細に制限される訳ではないと理解すべきである。全ての部及び割合は、他に特に記載のない限り、質量によるものである。

【 0 0 3 8 】

20

実施例

Ford MERCON（登録商標）摩擦試験（MERCON（登録商標）オートマティック・トランスミッション液のサービス規格(specification for service)、1992年9月1日付け、セクション3.8）を変更して、本発明の液体の摩擦耐久性を証明した。Ford試験では、サイクルあたりで高い試験エネルギー及び少量の液体を用いることにより摩擦耐久性に重点をおく。10,000サイクルでこの少量の試験液体へのこの高エネルギーの繰り返し散逸は、摩擦特性を一定に維持する液体の能力を、多大な努力を要して評価するものである。このFord試験法は、以下に示すように変更した。

行われた試験：

摩擦材料：Borg Warner 6100（溝なし）

30

試験温度：115

全試験サイクル：10,000

1分あたりのサイクル：3

サイクルあたりの全エネルギー：20,400 J

ピストン加圧：275 kPa

静止摩擦測定：

速度：4.37 rpm

加圧：275 kPa

静止摩擦：回転の2秒後に測定

【 0 0 3 9 】

40

本発明の摩擦改良剤の原則的役割は、静止摩擦を低減し及び液体の寿命にわたりそのレベルを維持することであるため、本発明の生成物を、静止摩擦係数（ μ_s 又は μ_s ）の安定性を比較する、上記SAE#2摩擦試験において、非ボレート化バージョンと比較した。

2つの試験液体のブレンドを、厳密に同一の潤滑油基油（base lubricating oil）、分散剤、酸化防止剤及び粘度改良剤を用いて行った。試験ブレンドは、米国特許第5,314,633号明細書に記載されているように製造され、最も好ましい油溶性リン源（上記例G）を含ませた。各液体に、3.0質量%の摩擦改良剤を以下のように添加した：

液体1には、例Bの生成物を含ませ、

液体2には、例Dの生成物を含ませた。

試験液体の組成及び試験結果の概要を以下の表1に記載した。

50

表 1 から分かるように、例 B の通常の摩擦改良剤（液体 1）では、500～10,000 サイクルの期間で静止摩擦が 0.008 低減した。本発明の生成物、例 D の生成物を含む液体 2 では、静止摩擦の変化が小さく、0.003 であった。

従って、アルキレンアミンベースの摩擦改良剤のボレート化により、試験の間に摩擦安定性が改良されたことが明らかである。

【0040】

【表 1】

表 1

試験配合物及び試験結果

成分	ブレンド	
	1	2
ボレート化PIBSA/PAM分散剤	3.60	3.60
非ボレート化PIBSA/PAM分散剤	1.50	1.50
アルキル化ジフェニルアミン酸化防止剤	0.75	0.75
ヒンダードフェノール酸化防止剤	0.25	0.25
アルキルメルカプトチアジアゾール	0.09	0.09
例 G の生成物	0.40	0.40
例 B の生成物	3.30	
例 D の生成物	—	3.30
チオアルキルエステル	0.10	0.10
長鎖脂肪酸	0.10	0.10
長鎖脂肪酸アミド	0.10	0.10
スルホン酸カルシウム、300TBN	0.20	0.20
スルホランベースのシール膨潤剤	1.5	1.5
ポリメタクリレート粘度改良剤	3.00	3.00
グループ I I I ベースストック	85.11	85.11
全体	100.00	100.00
静止摩擦変化、500～10,000 サイクル	0.008	0.003

【0041】

本発明の原理、好ましい実施態様及び実施例を上記明細書に記載した。しかしながら、本件明細書において保護されることが意図される本発明は、開示される特定の型に制限されるとは解釈されるべきではなく、なぜなら、これらは、制限的であるよりむしろ説明的であるとしてみなされるべきであるからである。変化及び変更が、当該技術分野における当業者により、本発明の精神を逸脱することなくなされ得る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 N 40/04 (2006.01) C 1 0 N 40:04

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 レイモンド エフ ワッツ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 3 6 リンデン イースト リンデン アベニュー
1 9 0 0

(72)発明者 ジョー アール ノールズ ジュニア

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 3 6 リンデン イースト リンデン アベニュー
1 9 0 0

(72)発明者 キース アール ゴーダ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 3 6 リンデン イースト リンデン アベニュー
1 9 0 0

(72)発明者 ケリー エル コージェン

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 3 6 リンデン イースト リンデン アベニュー
1 9 0 0

審査官 馬籠 朋広

(56)参考文献 特開2002-105478(JP,A)
特開2000-345181(JP,A)
特開2002-194376(JP,A)
特開2003-277785(JP,A)
特表2001-515099(JP,A)
特表2001-513140(JP,A)
特表2003-501514(JP,A)
特開2000-336386(JP,A)
国際公開第2005/010134(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 0 M 1 3 3 / 1 6

C 1 0 M 1 3 3 / 5 6

C 1 0 M 1 3 7 / 0 2

C 1 0 N 4 0 / 0 4

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)